

УДК 543.544.943.3

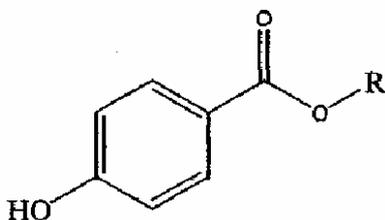
КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ *n*-ГИДРОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ПАРАБЕНОВ В КОСМЕТИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ МЕТОДОМ МИЦЕЛЛЯРНОЙ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

© 2006 Л. П. Логинова, Д. В. Едаменко, А. Ю. Куликов, А. Н. Лаврененко

Метод мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ) использован для разделения *n*-гидроксibenзойной кислоты и её метилового, этилового, пропилового, бутилового эфиров (парабенов). Наилучшие результаты разделения парабенов на нормально-фазовых пластинках Sorbfil UV-254 получены с мицеллярным элюентом, содержащим Твин-80 с молярной концентрацией $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 1-пентанол с объемной долей 0.3%. Предложена методика МТСХ для контроля содержания парабенов в косметических препаратах. На этапе пробоподготовки образец крема растворяют в мицеллярном растворе $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л цетилпиридиний хлорида с добавкой муравьиной кислоты. Минимальное содержание парабенов в креме, которое можно обнаружить по предлагаемой методике, соответствует массовой доле 0.01 % (в пересчете на *n*-гидроксibenзойную кислоту). Применение мицеллярного элюента позволило в 5 раз сократить время разделения по сравнению с использованием элюентов на основе органических растворителей.

Введение

Современное производство продуктов питания, косметических и парфюмерных средств и фармацевтических препаратов основано на широком применении консервантов и антимикробных веществ. В 1923 году Т. Сабаличка предложил использовать в качестве консервантов сложные эфиры *n*-гидроксibenзойной кислоты (*n*-ГБК) – парабены [1]:



n-гидроксibenзойная кислота R — H;
метилпарабен R — CH₃;
этилпарабен R — CH₂-CH₃;
пропилпарабен R — CH₂-CH₂-CH₃;
бутилпарабен R — CH₂-CH₂-CH₂-CH₃.

Согласно нормативам ЕЭС, максимальное содержание *n*-ГБК и ее эфиров в косметических средствах не должно превышать 0.4 %, если присутствует один парабен, или 0.8 % (в пересчете на свободную кислоту), если присутствует больше одного парабена [1,2]. Обладая удовлетворительными токсикологическими показателями в рекомендованных дозах, парабены при повышенных содержаниях, по мнению ряда авторов, могут накапливаться в организме и оказывать эстрогеноподобное действие [1].

Для контроля содержания парабенов в потребительских товарах предложены методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [3,4], капиллярный электрофорез в комбинации с масс-спектрометрией [5], электрокинетическая капиллярная хроматография [6], микроэмульсионная электрокинетическая хроматография [7,8], мицеллярная жидкостная хроматография [2,9]. Метод ВЭЖХ рекомендован как основной метод определения парабенов в косметических средствах. При использовании ВЭЖХ для анализа кремов прямой ввод пробы невозможен, поскольку кремообразующая основа забивает колонку и сокращает время ее жизни. Для устранения этих помех предложены разные варианты экстракции парабенов из косметических средств — жидкостной, твердофазной и сверхкритической флюидной [3,10].

Для предварительного скрининга проб при анализе косметических препаратов на содержание консервантов и для полуколичественного определения парабенов может использоваться простой и достаточно быстрый метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) [11]. ТСХ-разделение парабенов на пластинках с силикагелем предложено проводить с подвижной фазой пентан-ледяная уксусная кислота [12], которая неудобна тем, что разделяется в присутствии следов влаги. Во избежание помех рекомендовано строго соблюдать методику подготовки и высушивания пластинок для ТСХ и использовать абсолютно безводную уксусную кислоту. Другой вариант подвижной фазы — петролейный эфир : четырёххлористый углерод : хлороформ : муравьиная кислота : ледяная уксусная кислота в соотношении объемов 50 : 40 : 20 : 8 : 2 использован для разделения 8 консервантов, включая *n*-ГБК, метил-, этил- и *n*-пропилпарабен [13]. При этом факторы запаздывания этил- и *n*-пропилпарабена различались всего на 0.045.

Недостатком известных подвижных фаз для хроматографии является токсичность органических растворителей, входящих в их состав. Экологически дружественную альтернативу смесям органических растворителей составляют подвижные фазы на основе мицеллярных растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Впервые мицеллярные элюенты были предложены Д. Армстронгом с сотрудниками в 1979 году для ТСХ-разделения пестицидов, что положило начало развитию нового раздела ТСХ — мицеллярной тонкослойной хроматографии (МТСХ) [14]. В обзорах по современному развитию МТСХ отмечается, что мицеллярные растворы ПАВ нелетучи, не имеют запаха, нетоксичны, неагрессивны, невоспламеняемы, имеют низкую стоимость и биоразлагаемы [15,16].

Дополнительное преимущество мицеллярных элюентов обнаружено при анализе объектов со сложной матрицей (биологических жидкостей, косметических препаратов) методом мицеллярной жидкостной хроматографии (МЖХ), реализуемой как вариант ВЭЖХ. Мешающие компоненты матрицы, малорастворимые в воде и маскирующие определяемые компоненты, солюбилизируются под действием ПАВ, и проба, растворенная в мицеллярном элюенте, может непосредственно вводиться в хроматографическую систему. Это позволяет существенно сократить и упростить пробоподготовку, исключив применение органических растворителей-экстрагентов.

Целью данной работы является поиск растворов ПАВ, пригодных в качестве извлекающих реагентов и подвижных фаз для ТСХ-разделения парабенов и контроля их содержания в косметических средствах.

Реактивы и оборудование

Реактивы. Для приготовления элюентов использовали: хлороформ (фарм., Укрхимэкспо), алифатические спирты — метанол (Scharlau Chemic, Испания; ос.ч.); этанол (ректифицированный в соответствии с ДСТУ 4224); 1-пропанол (ч.д.а., Макрохим); 1-бутанол (ч.д.а., Макрохим); 1-пентанол (РЕАХИМ, ч., дополнительно очищенный перегонкой; фракция, кипящая при 78.5 °С); петролейный эфир (Haltermann Products, Германия); ледяная уксусная кислота (Haltermann Products, Германия; х.ч.); муравьиная кислота (ч., расфас. НПФ «Синбиас»). ПАВ: додецилсульфат натрия (ДСН, Merck, массовая доля основного вещества 96 %); цетилпиридиний хлорид (ЦПХ, Merck, массовая доля основного вещества 99-101%); Твин-80 (плотность 1.074 г/см³, AppliChem GmbH). *n*-ГБК, метиловый, этиловый, *n*-пропиловый, *n*-бутиловый эфиры *n*-ГБК (соответственно метил-, этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилпарабены) использовались в виде субстанций фармакопейной чистоты (Sigma). Значения рН подвижных фаз варьировали от 1.5 до 10 с помощью хлороводородной кислоты, гидроксида натрия и фосфатных буферных растворов.

*Исходные растворы *n*-ГБК, метил-, этил-, *n*-пропил- и *n*-бутилпарабенов* готовили растворением 10 мг каждого реагента в 10 мл этанола или в 10 мл раствора ПАВ. Во всех случаях использовалась дистиллированная вода.

Оборудование. Стеклокюветы для хроматографирования, пластины для тонкослойной хроматографии Sorbfil UV-254 (ЗАО «Сорбполимер», Россия), градуированные капилляры с ценой деления 1 мкл, УФ-лампа (УФО-254, УПМ-ФИМЕТ) с длиной волны излучения 254 нм, вибросмеситель (АВУ-6с). Для измерений рН использовали рН-метр рН-673 М с индикатор-

ным стеклянным электродом ЭСЛ 43-07 и хлоридсеребряным полуэлементом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Хроматографические зоны обнаруживали при облучении УФ-светом с длиной волны 254 нм как темные пятна на флуоресцирующем фоне пластины. В качестве характеристик хроматографической зоны рассматривали значение фактора запаздывания R_f , форму и интенсивность пятна.

Результаты и обсуждение

Возможности применения ПАВ разного зарядного типа как компонентов элюентов для разделения и идентификации парабеов методом ТСХ. В качестве элюентов исследованы растворы анионного (ДДС), катионного (ЦПХ) и неионного (Твин-80) ПАВ при концентрациях выше и ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Условия разделения дополнительно варьировали, изменяя кислотность элюента и вводя добавки 1-пропанола, 1-бутанола или 1-пентанола в качестве модификаторов раствора ПАВ.

Установлено, что элюенты на основе анионного ДСН непригодны для разделения парабеов, так как в присутствии ДСН *n*-ГБК и парабеов не удерживаются стационарной фазой силикагеля, перемещаясь вместе с фронтом элюента. При элюировании растворами катионного ПАВ, как мицеллярными, так и домицеллярными, наблюдалась меньшая подвижность парабеов, удобная для ТСХ. Однако хроматографические зоны были большими по размеру и при хроматографировании смесей перекрывались (Рисунок 1), особенно при концентрации ЦПХ выше ККМ (ККМ ЦПХ 0.58-0.62 ммоль/л [17]). При одной и той же массовой концентрации парабеов размер пятна увеличивался с увеличением гидрофобности в ряду от метилпарабена до *n*-бутилпарабена; зона *n*-ГБК имела наименьший размер.

Для дальнейших исследований была выбрана концентрация ЦПХ ниже ККМ в водном растворе — $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

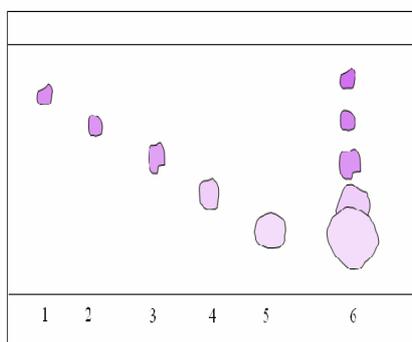


Рисунок 1. Хроматограммы индивидуальных растворов *n*-ГБК (1), метилового (2), этилового (3) *n*-пропилового (4), *n*-бутилового (5) эфиров *n*-ГБК и смеси *n*-ГБК и парабеов (6). Элюент: водный раствор $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ.

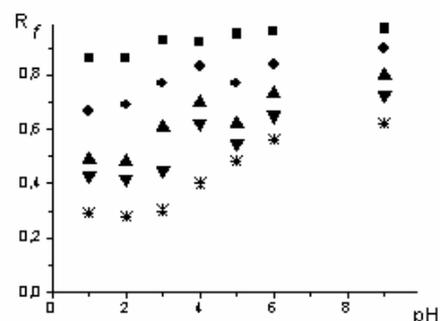


Рисунок 2. Зависимость значения R_f от кислотности элюента ($5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ):

■ — *n*-ГБК, ● — метиловый, ▲ — этиловый, ▼ — *n*-пропиловый, * — *n*-бутиловый эфиры *n*-ГБК

Хроматографические характеристики пятен изменялись при варьировании кислотности раствора ЦПХ от pH 1.5 до pH 10 (Рисунок 2). Наиболее заметные различия в удерживании наблюдались при pH 3; при этом пятна имели более четкие очертания. При pH 10 разделяемые компоненты двигались вместе с фронтом элюента, что объясняется преобладанием при этой кислотности анионных форм парабеов (для *n*-ГБК $pK_{a1} = 4.58$, $pK_{a2} = 9.13$, значения pK_a метил-, этил- и *n*-пропилпарабена равны соответственно 8.47, 8.47, 8.14 [18,19]).

Известными приёмами модификации элюентов на основе ПАВ являются добавки органических растворителей, в основном спиртов [17,20,21]. Этот прием был использован для растворов $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ: в них вводили от 1% до 15 % 1-пропанола, от 1% до 5 % 1-бутанола и от 0.1% до 2 % 1-пентанола (v/v). Наилучшие результаты получены при введении 1-пропанола с

объемной долей 6 % (Рисунок 3), однако результаты не отличались высокой воспроизводимостью.

Наблюдаемое разделение парабенатов на нормально-фазовых пластинках при элюировании растворами ЦПХ обусловлено, по-видимому, адсорбцией ЦПХ на силикагеле в процессе элюирования, что приводит к гидрофобизации стационарной фазы. При этом хроматографические зоны парабенатов расположены в порядке, характерном для обращенно-фазовой хроматографии (Рисунки 1 и 3). В случае элюирования растворами ДДС эффекта гидрофобизации стационарной фазы не возникает, поскольку анионные мономеры практически не адсорбируются на полярном силикагеле вплоть до концентраций ДДС 0.25 моль/л [20].

При элюировании смеси парабенатов растворами неионного ПАВ Твин-80 с концентрациями ниже ККМ (ККМ Твин-80 $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л [10]) разделения не наблюдалось: все компоненты смеси образовывали одну подвижную зону. Удовлетворительное разделение обеспечивали мицеллярные растворы Твин-80, оптимальная концентрация последнего составила $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Подвижность компонентов разделяемой смеси не меняется при варьировании pH элюента, но меняется при введении в растворы Твин-80 спиртомодификаторов (Рисунок 4).

Наилучшие характеристики хроматографирования наблюдались при введении в растворы Твин-80 3% 1-пропанола, 1% 1-бутанола или 0.3% 1-пентанола (v/v) (Рисунки 4, 5).

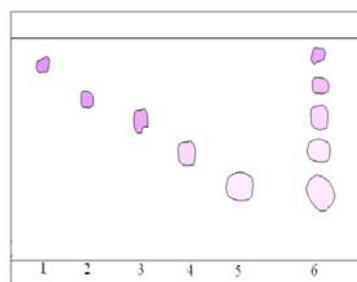


Рисунок 3. Хроматограммы индивидуальных растворов *n*-ГБК (1), метилового (2), этилового (3) *n*-пропилового (4), *n*-бутилового (5) эфиров *n*-ГБК и смеси *n*-ГБК и парабенатов (6). Элюент: водный раствор $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЦПХ, pH 3, 1-пропанол с объемной долей (ϕ) 6%

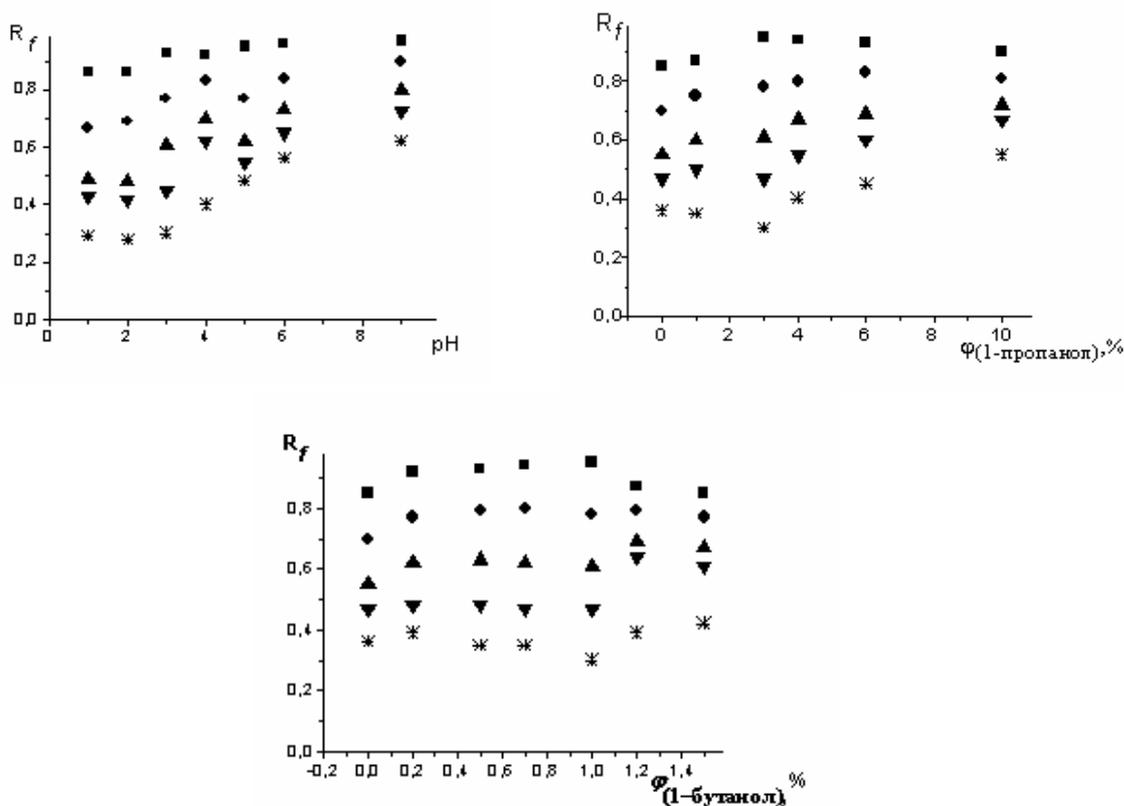


Рисунок 4. Зависимость величины R_f от объемной доли (ϕ) 1-пропанола (а), 1-бутанола (б) и 1-пентанола (в) в элюенте, содержащем $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Твин-80.

■ — *n*-ГБК, ● — метиловый, ▲ — этиловый, ▼ — *n*-пропиловый, * — *n*-бутиловый эфиры *n*-ГБК.

Судя по форме хроматографических зон, лучшим модификатором мицеллярного элюента является 1-пентанол (Рисунок 5); в присутствии 1-пропанола и 1-бутанола наблюдались «хвосты» зон более гидрофобных *n*-пропил- и *n*-бутилпарабенов.

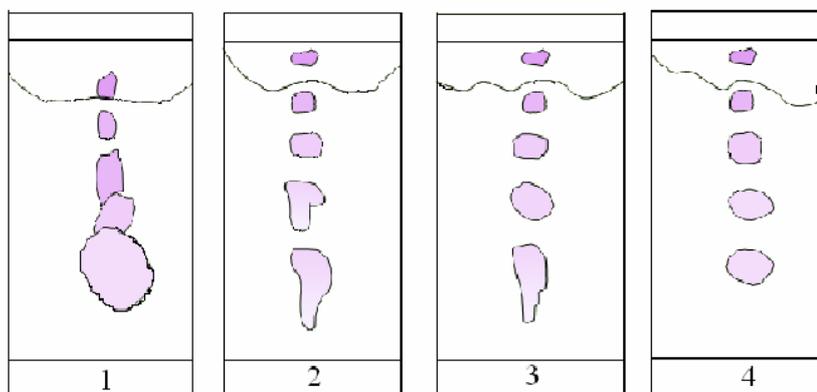


Рисунок 5. Хроматограмма смеси парабенов и *n*-ГБК.

Элюент: мицеллярный раствор $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Твин-80: 1 – без добавок спирта; 2 – содержащий 3% 1-пропанола, 3 – содержащий 1% 1-бутанола, 4 – содержащий 0.3% 1-пентанола (v/v).

На хроматограммах, полученных с мицеллярными растворами Твин-80 (Рисунок 5), наблюдалась ранее отмеченная особенность мицеллярных элюентов — наличие второго фронта мицеллярной псевдофазы [15]. При этом зона гидрофильной *n*-ГБК оказывалась между фронтом водного раствора и фронтом мицеллярной псевдофазы, что подтверждает преимущественное движение *n*-ГБК в объеме водной фазы. Последовательность зон парабенов соответствует представлениям о гидрофобизации стационарной фазы в процессе динамической модификации ее компонентами мицеллярного элюента: наиболее удерживаемым оказался *n*-бутилпарабен [15,16].

Методику разделения парабенов с мицеллярным элюентом сопоставляли с методикой ТСХ-разделения, в которой в качестве подвижной фазы использовали смесь петролейный эфир : хлороформ : ледяная уксусная кислота. Оптимальное соотношение компонентов подвижной фазы при разделении парабенов на пластинках Sorbfil равнялось 20:6:2.5 (Рисунок 6), при разделении на пластинках Merk – 15:25:5. По сравнению с элюированием растворами ПАВ, здесь хроматографические зоны расположены в обратном порядке, который соответствует нормально-фазовому варианту хроматографирования.

В Таблице 1 сопоставлены характеристики методик ТСХ-разделения *n*-ГБК и парабенов с использованием элюентов на основе ПАВ и смеси органических растворителей: время анализа, разность значений R_f соседних пятен и токсичность.

Как видно из Таблицы 1 и рис. 3, 5, 6, по времени анализа, правильности формы пятна, различию R_f соседних пятен лучшим элюентом является мицеллярный раствор Твин-80, модифицированный 1-пентанолом. Несколько больший размер пятен по сравнению с органическим элюентом успешно компенсируется увеличением расстояния между пятнами (ср. Рисунок 5 и Рисунок 6). Следует отметить, что использование водных растворов ПАВ позволяет обойтись от длительной операции, обязательной при использовании элюентов на основе органических растворителей — предварительного насыщения хроматографической камеры парами элюента. Попытки насыщать хроматографическую камеру парами водного раствора ПАВ, даже содержащего добавки спиртов-модификаторов, никак не сказывались на результатах хроматографирования. Возможность работы без предварительного насыщения камеры существенно сокращает общее время анализа. К тому же при использовании модифицированных растворов ПАВ в качестве элюентов стоимость

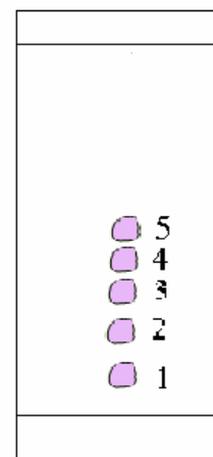


Рисунок 6. Хроматограмма, полученная при разделении смеси *n*-ГБК (1), метилового (2), этилового (3), *n*-пропилового (4), *n*-бутилового (5) парабенов. Состав элюента: петролейный эфир : хлороформ : уксусная кислота (20:6:2.5)

анализа уменьшается примерно в два раза по сравнению с использованием смеси органических растворителей (оценки выполнены в сопоставимых ценах компонентов элюентов).

Таблица 1. Характеристики методик ТСХ-разделения *n*-ГБК (1) и ее метилового (2), этилового (3), *n*-пропилового (4), *n*-бутилового (5) эфиров с использованием элюентов на основе ПАВ и смеси органических растворителей

Характеристика	Состав элюента		
	ЦПХ ($5.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л)+ 1-пропанол (6 %v/v)	Твин – 80 ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л)+ 1-пентанол (0,3%v/v)	Петролейный эфир: хлороформ: ледяная ук- сусная кислота 20:6:2.5
время анализа, мин.	30	25	130*
ΔR_f :			
1-2	0.16	0.20	0.12
2-3	0.12	0.19	0.11
3-4	0.10	0.17	0.09
4-5	0.10	0.14	0.05
токсичность	ЦПХ обладает дезин- фицирующими и бакте- рицидными свойствами [22]	Твин – 80 не токсичен, не обладает резорбтивным дей- ствием, не вызывает раздра- жения [22]	самый ток- сичный ком- понент – хлороформ [23]

*время развития хроматограммы 40 мин, время насыщения камеры парами элюента 1 ч 30 мин.

Пробоподготовка. Метод МТСХ был применен для идентификации и полуколичественного определения парабенoв в косметических кремах Avon «Крем для рук» и «Глицериновый крем для рук с силиконом». Судя по опыту колоночной МЖХ, при определении парабенoв в разнообразных косметических средствах можно обойтись без предварительной экстракции, гомогенизируя пробу в растворах компонентов мицеллярного элюента — ПАВ и спирта-модификатора [2,9]. Этот подход был изучен при подготовке проб кремов. Полноту извлечения контролировали, параллельно извлекая парабенy из тех же проб смесью метанол: муравьиная кислота в соотношении объемов 9.5:0.5 [11].

Согласно последней методике, в стакан вместимостью 50 мл вносили навеску крема массой 1 г, приливали 0.5 мл муравьиной кислоты и 9.5 мл метанола и встряхивали на протяжении 1 мин. При необходимости раствор осторожно нагревали на водяной бане при 60°C, расплавляя липидную фазу, чтобы облегчить экстракцию консервантов в метанольный раствор. Экстракт оставляли на ночь. При необходимости экстракт фильтровали.

Заменяя метанол в извлекающем растворе растворами ПАВ разной концентрации, мы использовали следующую методику пробоподготовки: в стакан вместимостью 50 мл вносили

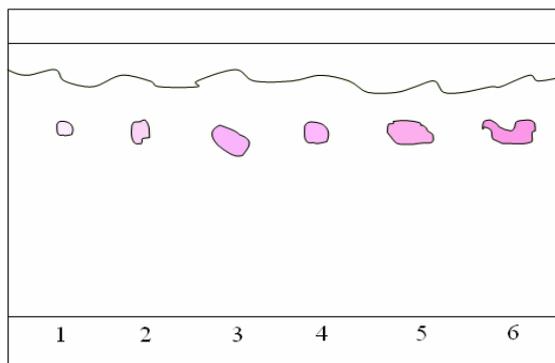


Рисунок 7. Контроль содержания метилпарабена в креме методом МТСХ путем сравнения со стандартной шкалой: 3 — проба; 1-2 и 4-6 — стандартные растворы, содержащие метилпарабена 100 нг (1), 200 нг (2), 300 нг (4), 400 нг (5) и 500 нг (6). Элюент: мицеллярный раствор $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Твин-80, 0.3% 1-пентанола (v/v).

навеску крема массой 1 г, приливали 0.5 мл муравьиной кислоты и 9.5 мл раствора ПАВ, встряхивали на протяжении 1 мин и подогревали на водяной бане 5-10 мин. Слянку с пробой помещали в механический вибросмеситель и встряхивали на протяжении 2 ч, после чего пробу фильтровали.

Оказалось, что растворы ДДС не извлекают парабены из проб кремов, а растворы Твин-80 извлекают парабены не полностью. Результаты, сопоставимые с экстракцией метанолом, были получены при извлечении парабенов раствором $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦПХ.

Контроль содержания парабенов в косметических препаратах методом МТСХ. Согласно данным производителя, «Крем для рук» содержит метилпарабен, а «Глицериновый крем для рук с силиконом» содержит метил- и н-пропилпарабены. Для определения метилпарабена на пластинку для ТСХ наносили 10 мкл пробы, подготовленной по вышеописанной методике. Рядом для создания шкалы сравнения наносили 1, 2, 3, 4 и 5 мкл стандартного раствора, содержащего $6.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л метилпарабена и компоненты элюента ($1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л Твин-80 и 1-пентанол с объемной долей 0.3%). После развития хроматограммы сравнивали интенсивность пятна пробы с пятнами шкалы сравнения. Пример хроматограммы приведен на Рисунке 7, здесь интенсивность пятна пробы соответствовала интенсивности пятна 5 шкалы сравнения. Отсюда содержание метилпарабена в нанесенной пробе равно 400 нг, и значение массовой доли метилпарабена в «Креме для рук» (Avon) равно 0.04 %, что соответствует нормативам [1].

При анализе «Глицеринового крема для рук с силиконом» был обнаружен только метилпарабен, зона н-пропилпарабена на хроматограмме не наблюдалась.

Выводы

Мицеллярный раствор Твин – 80 с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, модифицированный 1-пентанолом с объемной долей 0.3%, как подвижная фаза обеспечивает быстрое и эффективное ТСХ-разделение *n*-ГБК, метил-, этил-, н-пропил- и н-бутилпарабенов на нормальнофазовых пластинках Sorbfil. Разработана методика, позволяющая идентифицировать и контролировать содержание парабенов в косметических средствах методом МТСХ. Для извлечения консервантов при пробоподготовке кремов рекомендовано использовать раствор $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ЦПХ с добавкой муравьиной кислоты. Применение растворов ПАВ в качестве извлекающего реагента и подвижной фазы позволило существенно (в 5 раз) сократить общее время ТСХ-анализа косметических средств по сравнению с использованием летучих и токсичных органических растворителей (метанол при пробоподготовке, хлороформ в составе элюента).

Литература

1. О.Е. Беликов, Е.В. Пучкова. Консерванты в косметике и средствах гигиены. М.: Школа косметических химиков, 2003, 250 с.
2. J.F. Noguera-Orti, R.M. Villanueva-Camanas, G. Romis-Ramos, J. Chromatogr. Sci. 37 (1999) 83.
3. J.E. Belgaied, H. Trabelsi, J. Pharm. Biomed. Anal. 33 (2003) 991.
4. D. Satinsky, J. Huclova, P. Solich, R. Karlicek, J. Chromatogr. A 1015 (2003) 239.
5. A.B. Prevot, E. Pramauro, M. Gallarate, M.E. Carlotti, G. Orio, Anal. Chim. Acta 412 (2000) 141.
6. M.G. Soni, S.L. Taylor, N.A. Greenberg, G.A. Burdock, Food Chem. Toxic. 40 (2002) 1335.
7. M. Borremans, J. Van Loco, P. Roos, L. Goeyens, Chromatographia 59 (2004) 47.
8. H.Y. Huang, Y.-C. Lai, C.-W. Chiu, J.-M. Yeh, J. Chromatogr. A 993 (2003) 153.
9. F.P. Tomasella, P. Zuting, L.J. Cline Love, J. Chromatogr. 587 (1991) 325.
10. E. Marengo, V. Gianotti, S. Angiogi, M.C. Gennaro, J. Chromatogr. A 1029 (2004) 57.
11. N.D. Kruijf, M.A.H. Rijk, L.A. Pranoto-Soetardhi, A. J. Schouten, J. Chromatogr. 410 (1987) 395.
12. H. Ganshirt, K. Morianz, Arch. Pharm. 293 (1960) 1065.
13. J.A.W. Gosselé, J. Chromatogr. 63 (1971) 433.
14. D.W. Armstrong and R.Q. Terril, Anal. Chem. 51 (1979) 2160.
15. С.Н. Штыков, Е.Г. Сумина, Н.В. Тюрина, Рос. хим. ж. 1 (2003) 119.

16. E.G. Sumina, S.N. Shtykov, N.V. Tyurina, J. Anal. Chem. 58 (2003) 720.
17. С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. Поверхностно-активные вещества (Аналитические реагенты). М.: Наука, 1991, 251 с.
18. C. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov, Pure Appl. Chem. 1 (1961) 373
19. E. Freese, B.C. Levin, R. Pearce, Teratology, 20 (1979) 413.
20. A. Berthod, M.C. Garcia-Alvarez-Coque, Micellar Liquid Chromatography. Dekker, 2000, 632 с.
21. Н.О. Мчедлов-Петросян. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: издательство ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004, 326 с.
22. А.А. Абрамзон. Поверхностно-активные вещества: Справочник, Л.: Химия – 1979, 376 с.
23. Л.К. Исаев. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. Санкт-Петербург: “Союз” – 1998, 851 с.

Поступила в редакцию 21 марта 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). L. P. Loginova, D. V. Yedamenko, A. U. Kulikov, A. N. Lavrenenko. Control of content of *p*-hydroxybenzoic acid and parabens in cosmetics products by micellar thin layer chromatography.

Micellar thin layer chromatography (MTLC) was used for separation *p*-hydroxybenzoic acid and its methyl, ethyl, *n*-propyl, *n*-butyl esters (parabens). The best separation of parabens on normal-phase plates Sorbfil UV-254 was obtained with a micellar mobile phase containing $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l Tween-80 and 0.3 % (v/v) 1-pentanol. The MTLC technique for control of parabens in cosmetics products was proposed. The samples of cream were solved in micellar solution $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l of cetylpyridinium chloride with addition of formic acid. The minimum content of parabens in cosmetic products that could be detected using proposed MTLC technique corresponds to 0.01 % by mass (as *p*-hydroxybenzoic acid). The application of micellar eluent allowed a 5 times reducing of time of TLC-separation in comparison with application of eluents based on organic solvents.